

AB

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-334310

(P2000-334310A)

(43) 公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(51) Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード(参考)
B01J 35/02		B01J 35/02	J 4D048
B01D 53/86		21/06	ZABA 4G069
B01J 21/06	ZAB	B01D 53/36	J

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平11-149174

(22) 出願日 平成11年5月28日(1999.5.28)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 598063362

インダストリアル リサーチ リミテッド

ニュージーランド ロウアーハット グレ

ースフィールド PO-BOX 31-310

(72) 発明者 ケミット テイモシー

ニュージーランド国 ロウアーハット フ

ェアフィールド ヘザーグループ7A

(74) 代理人 100088759

弁理士 渡辺 吾平 (外1名)

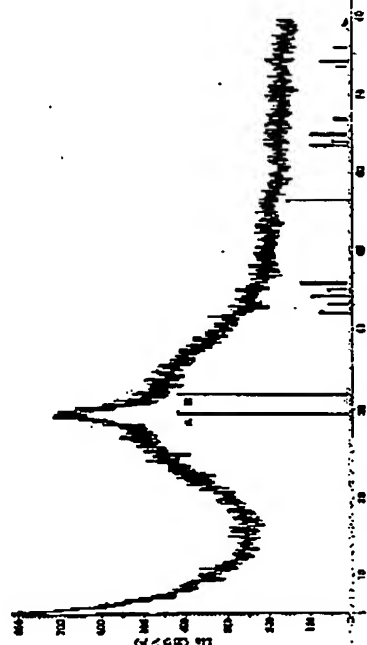
最終頁に続く

(54) 発明の名称 光触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アナターゼ型結晶構造の含有率が高い二酸化チタンからなる光触媒の製造方法を提供する。

【解決手段】 光触媒の製造方法において、第1の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応工程と、第2の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物にポリオールおよびポリアミンあるいはいずれか一方の化合物を添加する工程と、第3の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物を焼成する工程とを含む。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2000-334310

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応工程を含むことを特徴とする光触媒の製造方法。

【請求項2】 前記第1の工程後に、第2の工程としてポリオールおよびポリアミンあるいはいずれか一方の化合物の添加工程を含むことを特徴とする請求項1記載の光触媒の製造方法。

【請求項3】 前記第2の工程後に、第3の工程として焼成工程を含むことを特徴とする請求項1記載の光触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化チタンからなる光触媒の製造方法に関する。より詳しくは、アナターゼ結晶を多く含み、光触媒能が高い二酸化チタンからなる光触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、二酸化チタンの光触媒活性が注目されており、光触媒能を有効に発するために、二酸化チタン中のアナターゼ型結晶構造の含有率を高めることが望まれている。このため、例えば、イルメナイトを原料として硫酸法により硫酸化チタンを得て、この硫酸化チタンを加熱分解してメタチタン酸 ( $\text{Ti}(\text{OH})_3$  または  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を作製し、さらにこのメタチタン酸を硝酸などの塩基酸で分解する方法が知られている。

【0003】また、蒸留を繰り返して精製された四塩化チタン、 $(\text{NH}_4)_2(\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)$  およびイソプロピルチタネート等が二酸化チタン原料として検討されている。例えば、文献1:「ジャーナル ヨーロピアン セラミック ソサイアティ (J European Ceramic Society), 1988, 287-297」には、イソプロピルチタネート等と、トリエタノールアミンおよびエチレングリコールとを反応させて得られる前駆体から、二酸化チタン粉末を製造する方法が記載されている。

【0004】さらに、最近開発されているゾルーゲル法によれば、イソプロピルチタネート等のチタンアルコキシドを出発原料として用い、それにアセチルアセトネート等の調節剤を添加した上で加熱することにより、粉末状、繊維状、フィルム状などのチタン化合物(チタン酸化物)が得られるようになってい

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、硫酸法を用いた方法で得られるチタンゾルは、pHが1~2程度の強酸であるため取り扱いが困難であり、製造設備が高価になるなどの問題が見られた。また、得られたチタンゾルをフィルムにした場合、被着体(基材)への接着性に乏しく、被着体から容易に剥がれてしまうという問題も見られた。また、文献1に記載された方法で得られる二酸化チタン粉末は、ルチル型結晶構造を10~15

%の範囲内で含んでいる。したがって、二酸化チタン中のアナターゼ型結晶構造の含有率が未だ不十分であった。また、ゾルーゲル法において、チタンアルコキシドからなるチタンゾル(チタンゾル溶液)は、保存安定性に乏しく、安定して均一な特性を有するチタン化合物を得ることが困難であった。さらに、ゾルーゲル法を用いて得られる二酸化チタンにおいて、調節剤を添加した場合であってもアナターゼ型結晶構造の含有率が充分高いとは言えなかった。

【0006】このような状況下、発明者らは、上述した問題を鋭意検討し、ゾルーゲル法において、チタンアルコキシドおよびポリカルボン酸とを予め反応させて前駆体を作成し、それを焼成することによりアナターゼ型結晶構造が高い含有率で得られることを見出し、本発明を完成させたものである。すなわち、本発明の目的は、アナターゼ型結晶構造を高い含有率で含み、高い光触媒能を有する二酸化チタンからなる光触媒の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応工程を含むことを特徴とする光触媒の製造方法である。このようにチタンアルコキシドとポリカルボン酸とを反応させて、エステル結合を含む反応物(前駆体と称する場合がある。)を得た後、この前駆体を加熱、焼成することにより、光触媒として好適なアナターゼ型結晶構造を多く含む二酸化チタンを効率的に得ることができる。

【0008】また、本発明を実施するにあたり、第1の工程後に、第2の工程としてポリオールおよびポリアミンあるいはいずれか一方の化合物の添加工程を含むことが好ましい。このように実施することにより、得られる二酸化チタンの透明度を向上させることができ、しかも光触媒としての触媒活性をより向上させることができる。

【0009】また、本発明を実施するにあたり、第2の工程後に、第3の工程として焼成工程を含むことが好ましい。チタンアルコキシドとポリカルボン酸とを反応させて得られる前駆体は、140~200℃の温度範囲で加熱すれば焼成することなく所定の光触媒効果が得られることが判明している。しかしながら、このように焼成することにより、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物である前駆体から、光触媒としてさらに好適なアナターゼ型結晶構造を多く含む二酸化チタンを得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における光触媒の製造方法に関する実施形態を具体的に説明する。

【0011】【第1の実施形態】第1の実施形態は、第1の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応工程と、第3の工程として、チタンアルコキシ

(3)

特開2000-334310

3

4

ドとポリカルボン酸との反応物を焼成する工程と、を含む光触媒の製造方法である。以下、第1の実施形態を実施するための反応原料や反応条件等について具体的に説明する。

【0012】(1) チタンアルコキシド

第1の実施形態において使用されるチタンアルコキシドは、チタン原子に少なくとも一つのアルコキシ基が結合した化合物と定義されるが、一般式(1)で表される化合物が好ましい。なお、一般式(1)で表される化合物には、アルコキシ基以外の加水分解性基や、非加水分解性基を含む場合があるが、本発明においては、このよう  
10 な場合であっても、チタンアルコキシドに含めるものとする。さらに、一般式(1)で表されるアルコキシ基の一部が既に加水分解した化合物についても、チタンアルコキシドに含めるものとする。

【0013】 $Ti(OR)^4$  (1)

【一般式(1)中、R<sup>1</sup>はアルキル基、アリール基またはアシル基を示す。】

【0014】ここで、一般式(1)中におけるR<sup>1</sup>はアルキル基、アリール基またはアシル基からなる群から選  
20 択される少なくとも1つであることが好ましい。このような官能基であれば容易に加水分解し、効率的に二酸化チタン結晶を得ることが出来るためである。

【0015】一般式(1)中におけるR<sup>1</sup>の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基等のアルキル基が好適に挙げられる。また同様に好ましいアリール基として、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。さらに好ましいアシル基として、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。また、より保存安  
30 定性に優れた前駆体を得られることから、一般式(1)中におけるR<sup>1</sup>は直鎖または分岐を有するアルキル基であることがより好ましく、特に、分岐を有するアルキル基、例えば、i-プロピル基であることがさらに好ましい。

【0016】また、具体的に一般式(1)で表されるチタンアルコキシドとしては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等の一種  
40 単独あるいは二種以上の組み合わせが挙げられる。特に、保存安定性に優れた前駆体を得られることからテトライソプロポキシチタンがより好ましい。

【0017】(2) ポリカルボン酸

第1の実施形態において使用されるポリカルボン酸は、一分子中に、カルボキシル基を有する化合物と定義されるが、例えば、一般式(2)で表される化合物が好ましい。

【0018】 $X-(COOH)_n$  (2)

【一般式(2)中、Xは置換可能なn値の炭化水素基であり、nは1~10の整数である。】

【0019】このようなポリカルボン酸の具体例としては、乳酸等のモノカルボン酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸、オキシ二酢酸、フタル酸、マレイン酸等のジカルボン酸、またはピロリット酸などのテトラカルボン酸等の一種単独あるいは二種以上の組み合わせが挙げられる。特に、アナターゼ型結晶構造を多く含む二酸化チタンを得ることができることからクエン酸を使用することが好ましい。また、これらポリカルボン酸の水和物を使用することも好ましい。このようなポリカルボン酸の水和物を用いることにより、チタンアルコキシドとの相溶性や反応性がより良好となる。

【0020】(3) チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応条件

チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応は、水または有機溶媒の存在下に行うのが好ましい。これら溶媒の存在下に反応させることにより、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応をより均一に生じさせることができる。また、チタンアルコキシドは加水分解性を有するため、反応を向上させる目的で、有機溶媒の一部を無水有機溶媒として、これにチタンアルコキシドを溶解させた後、ポリカルボン酸と反応させることが好ましい。なお、溶媒として水を使用する場合には、チタンアルコキシドとポリカルボン酸とを混合する際にすばやく  
50 攪拌することが望ましい。また、好ましい有機溶媒としては、例えばモノアルコール、ジオールまたはトリオールのアルコール化合物が挙げられる。あるいは、有機溶媒として、過剰のアミノアルコールを使用することもゲル化防止の観点から好ましい。

【0021】具体的に、好ましいモノアルコールとしては、式R<sup>2</sup>OHで示されるアルコール化合物が挙げられる。この式中のR<sup>2</sup>は、炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキル基、もしくは炭素数1~10の直鎖状または分岐状の酸素結合を有するアルキル基である。したがって、好ましいモノアルコールの具体例として、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。また、ジオールとして式R<sup>3</sup>QHで示されるアルコール化合物が挙げられる。この式中のR<sup>3</sup>は、炭素数1~10の、直鎖状または分岐状のアルキレン基である。したがって、好ましいジオールの具体例として、エチレングリコール、プロピレングリ  
60 コール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール等を挙げる事ができる。さらに、好ましいトリオールの具体例としては、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオールなどを挙げる事ができる。

【0022】また、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応比率は、特に制限されるものではないが、例えば、チタンアルコキシドのチタン元素(Ti)とカルボキシル基(C)とのモル比(Ti:C)において、  
50 1:10~10:1の範囲内の値とすることが好ま

(4)

特開2000-334310

5

6

く、1:5~5:1の範囲内の値とすることがより好ましく、1:2~2:1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0023】また、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応温度についても、特に制限されるものではないが、具体的に、当該反応温度を-20~100℃の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、反応温度が-20℃未満となると、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応性が著しく低下する場合があるためであり、一方、反応温度が100℃を超えると、これらの反

【0024】(4) チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物の焼成条件

チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物(前駆体)は、一部上述したように、焼成する前であっても、140~200℃の温度範囲で加熱すれば所定の光触媒効果を発揮することができるものの、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物を200~1000℃の範囲内で焼成するのが好ましい。この理由は、前駆体の焼成温度が200℃未満となると、アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンを得ることが困難となる場合があり、一方、二酸化チタンの焼成温度が1000℃を超えると、過度に酸化して、逆にアナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンを得ることが困難となる場合があるためである。したがって、前駆体の焼成温度を300~800℃の範囲内の値とすることがより好ましく、最も好ましくは400~700℃の範囲内の温度とすることである。

【0025】また、二酸化チタンの焼成方法についても特に制限されるものではないが、より具体的には、前駆体(前駆体溶液、あるいはこれから得られるゾルを含む。)を基材上に塗布して塗膜を形成した後、加熱することが好ましい。この方法を採用することにより、アナターゼ結晶構造の含有率が多い二酸化チタンを基材上に容易に形成することが可能である。より具体的には、アナターゼ型結晶構造の含有率を30重量%以上とすることができ、さらに加熱条件等を調節することにより、アナターゼ型結晶構造の含有率を90重量%以上の値とすることができる。また、このようにして得られた二酸化チタンは、650℃以上に長期間加熱してもアナターゼ

型結晶構造を維持し、ルチル型結晶構造に変換しないという特徴がある。

【0026】さらに、二酸化チタン(薄膜)を形成する基材についても特に制限されるものでなく、例えば、ソーダガラスおよび石英ガラスなどのガラス、ジルコニアおよびチタニアなどのセラミックス、鉄およびステンレススチールなどの金属等を挙げることができる。したがって、例えばガラス上に形成した場合、自動車などの車両用ガラス、住宅用ガラス、ビル用ガラスなどの建築物用ガラスとして広く使用することができる。なお、前駆体の基材上への形成方法についても特に制限されるものでなく、例えば、ディップ法、キャスト法、ロールコート法、スピンコート法等を採ることができる。

【0027】[第2の実施形態] 第2の実施形態は、第1の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応工程と、第2の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物にポリオールおよびポリアミンあるいはいずれか一方の化合物を添加する工程と、第3の工程として、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物を焼成する工程と、を含む光触媒の製造方法である。以下、第2の工程を実施するために使用するポリオールやポリアミン、あるいは反応条件等について具体的に説明するものとし、第1工程や第3工程については、第1の実施形態と同様の内容とすることができるため、ここでの詳細な説明は省略する。

【0028】(1) ポリオールおよびポリアミン

ポリオールおよびポリアミンあるいはいずれか一方の化合物を添加することにより、得られる二酸化チタンの透明性を向上させることができるとともに、光触媒としての触媒活性を併せて向上させることができる。

【0029】ここで、好ましいポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、ヘキサチレングリコール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。また、ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、アミノジフェニルプロパン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0030】また、ポリオールおよびポリアミンの添加量についても特に制限されるものではないが、チタンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物(前駆体)100重量部あたり、ポリオールおよびポリアミンの添加量を10~500重量部の範囲内の値とするのが好ましい。この理由は、ポリオールおよびポリアミンの添加量が10重量部未満となると、添加効果が発揮されない場合があるためであり、一方、かかる添加量が500重量部を超えると、アナターゼ結晶構造を有する二酸化チタンを得ることが困難となる場合があるためである。したがって、ポリオールおよびポリアミンの添加量を、チタ

7

ンアルコキシドとポリカルボン酸との反応物100重量部あたり、50~300重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、80~200重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

#### 【0031】(3) 添加剤

第2の工程において、PVA（ポリビニルアルコール）、シリカ粒子、カルシウム等の添加剤を添加するのが好ましい。例えば、全体量に対して、PVAを10~15重量%の範囲内で添加することにより、得られる二酸化チタンの透明性を著しく向上させることができるとともに、触媒活性を併せて向上させることができる。また、PVAは、特に1~10重量%のポリエチレングリコールと併用することにより、特異的に触媒活性を向上させることもできる。また、全体量に対して、シリカ粒子（SiO<sub>2</sub>）を0.1~10重量%の範囲内で添加することにより、得られる二酸化チタンの触媒活性を向上させることができる。さらに、全体量に対して、カルシウムを0.1~10重量%の範囲内で添加することが好ましい。このようにカルシウムを添加することにより、得られる二酸化チタンの触媒活性をより向上させることができる。

#### 【0032】

【実施例】以下実施例をもとに、さらに本発明を説明する。ただし、言うまでもなく、本発明の範囲は実施例の記載に制限されるものではない。

#### 【0033】[実施例1]

##### (1) 前駆体ゾルの調製

容量500mlの丸底フラスコ内に、チタンアルコキシドとして、無水イソプロパノール20mlに溶解させたチタニウムテトライソプロポキシド56.8gと、ポリカルボン酸として、加熱したイソプロパノール100mlに溶解させたクエン酸一水和物42gとを、それぞれ収容した。その後、攪拌機を用いて30分間攪拌し、チタンアルコキシドとポリカルボン酸とをエステル反応させて、反応物を含む前駆体溶液を得た。この前駆体溶液をロータリーエボレーターにより、室温条件で、80 Torrになるまで徐々に減圧し、さらにヒーターを用いて、丸底フラスコ内の温度を80℃まで昇温させることにより、溶媒であるイソプロパノールを揮発させて、二酸化チタンの白色固形物を得た。ただし、収率を下げないで乾燥させるために、ロータリーエボレーターの回転を停止し、20 Torrにまで内圧を低下させた。そして、得られた白色固形物（約63g）を50℃、50mlの水に溶かし、最終的に容量が100mlとなるまで水を添加して、濃度2Mのチタンゾルとした。

#### 【0034】(2) 塗布液の調製

次いで、得られた2Mのチタンゾル10gに対して、濃度2重量%の水溶性界面活性剤Bril 98（商品名）1gを添加して均一に攪拌した。さらに、10gのグリセロールを添加して溶液が均一になるまで攪拌し、必要

(5)

特開2000-334310

8

に応じて溶液を濾過して、塗布液を調製した。

#### 【0035】(3) 二酸化チタン薄膜の作製

ガラス基材の表面に、塗布液をスピンコート（回転数400rpm）した後、140℃のオーブンをを用いて30分間加熱乾燥して、エステル結合を含む塗膜を得た。次いで、温度600℃、時間6分の条件で焼成し、厚さ0.61μmの透明な二酸化チタン薄膜を得た。

#### 【0036】(4) 二酸化チタン薄膜の評価

得られた二酸化チタン薄膜に回折角度2θのX線（出力条件：400kv×100mA・CuK波長）を照射したところ、図1に示す回折ピークが得られた。なお、図1中の記号Aは、アナターゼ型結晶構造のピーク強度、記号Rは、ルチル型結晶構造のピーク強度をそれぞれ表している。そして、2θ=25.3~25.5のピーク強度（アナターゼ型結晶構造）をI<sub>a</sub>とし、2θ=27.5~27.9のピーク強度（ルチル型結晶構造）をI<sub>r</sub>として、下記式から、得られた二酸化チタンにおけるアナターゼ結晶構造の含有率（f）を求めた。

$$f = 1 / (1 + 1.265 \times I_r / I_a)$$

その結果、得られた二酸化チタン薄膜中のアナターゼ結晶構造の含有率は実質的に100%であることを確認した。

#### 【0037】[比較例1]

##### (1) 塗布液の調製

ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミノート）の80重量%イソプロパノール溶液（公本製薬（株）製）5mlを無水エタノール10mlに溶解させてチタン溶液とした。得られたチタン溶液を攪拌しつつ、50重量%含水エタノール10mlを滴下してゾル化させた。このゾルを攪拌しつつ、28重量%アンモニア水を3ml滴下し、さらに70℃で1時間加熱し、ゲル化させて塗布液を調製した。

#### 【0038】(2) 二酸化チタン薄膜の作製および評価

得られた塗布液を実施例1と同様にスピンコートした後、12時間風乾し、さらに80℃で2時間加熱乾燥した。その後、室温から500℃まで5℃/分の昇温速度で昇温させ、そのまま500℃の温度に15分間保持した。次いで、500℃から650℃まで5℃/分の昇温速度でさらに昇温させ、そのまま650℃の温度に5分間保持して、二酸化チタン薄膜を得た。得られた二酸化チタン薄膜について、実施例1と同様にしてX線回折測定したところ、図2に示す回折ピークが得られた。そして、同様にアナターゼ結晶構造の含有率を求めたところ72.5%であった。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明の光触媒の製造方法によれば、チタンアルコキシドとポリカルボン酸とを反応させることにより、アナターゼ型結晶構造の含有率が高い二酸化チタンが得られる前駆体を効率的に、しかも安定して得る

(6)

特開2000-334310

9

10

ことができるようになった。したがって、この前駆体を焼成することにより、光触媒能に優れた二酸化チタンが容易に得られるようになった。よって、このようなアナターゼ型結晶構造の含有率が高い二酸化チタンを光触媒として含む製品は、光触媒能や親水性に優れており、建築、車両部品などの表面改質の用途等に好適に用いることが期待される。また、本発明の光触媒の製造方法によれば、粒子状の光触媒ばかりでなく、均一な厚さを有す

る薄膜の二酸化チタンからなる光触媒を効率的に得ることができるようになった。したがって、上述した表面改質の用途等にさらに好適に用いることが期待される。

【図面の簡単な説明】

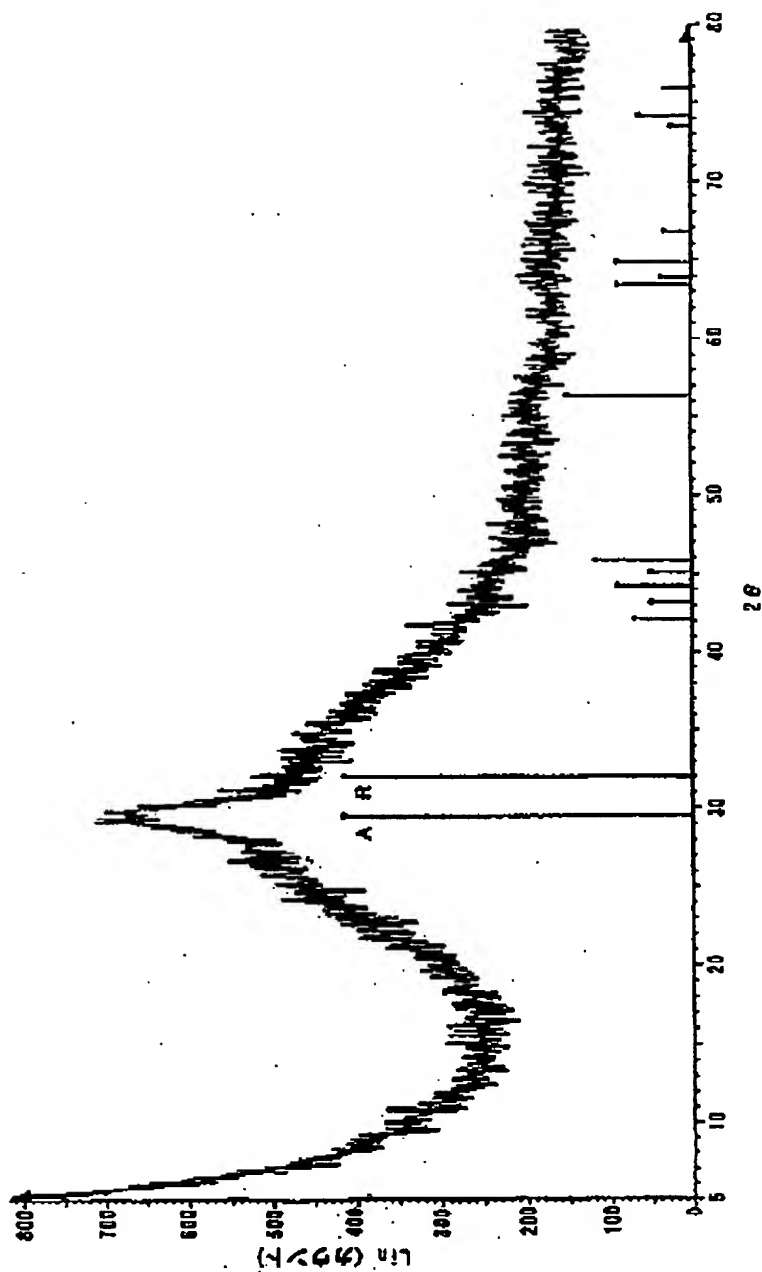
【図1】実施例1で得られた二酸化チタンのX線解析スペクトルである。

【図2】比較例1で得られた二酸化チタンのX線解析スペクトルである。

(7)

特開2000-334310

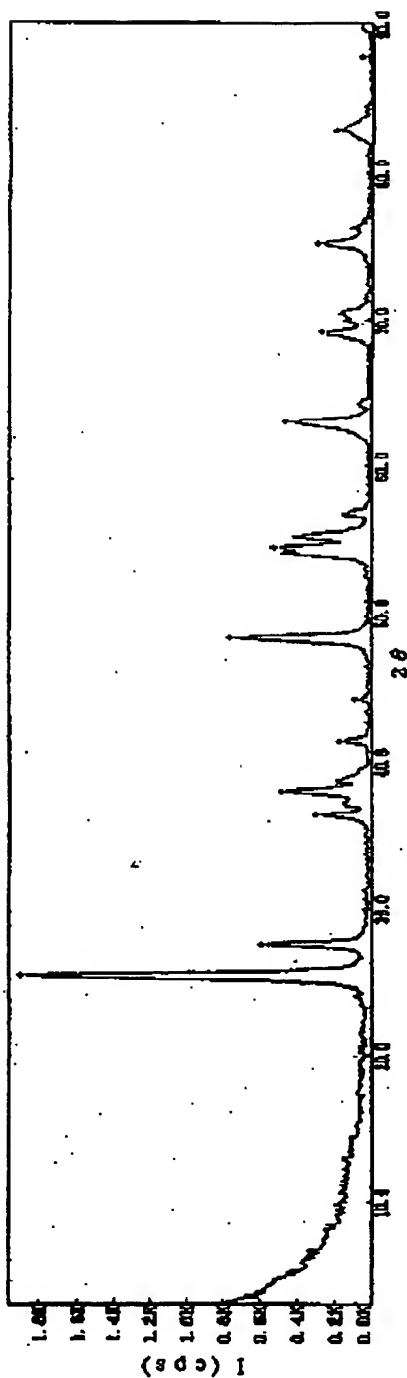
【図1】



(8)

特開2000-334310

【図2】





(9)

特開2000-334310

フロントページの続き

(72)発明者 アルサリム ナジャ  
ニュージーランド国 ロウワーハット ロ  
バタクレッセント 4 B  
(72)発明者 小野 寿男  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4D048 AA22 BA07X BA41X BB03  
EA01  
4G069 AA08 AA09 BA04A BA04B  
BA04C BA48A BA48C CA01  
CA07 CA10 CA11 CA17 DA06  
EA11 FB08 FB30 FC02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**